

**136. H. Baurath: Ueber  $\alpha$ -Stilbazol ( $\alpha$ -Styryl-Pyridin) und seine Reductionsproducte.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

In einer vorläufigen Notiz<sup>1)</sup> habe ich bereits mitgetheilt, dass ich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin eine Base von der Formel  $C_{13}H_{11}N$  erhalten habe, welche ich vorläufig als  $\alpha$ -Styryl-Pyridin bezeichnete, und für welche ich jetzt der Kürze halber den Namen  $\alpha$ -Stilbazol vorschlagen möchte, um so an ein stickstoffhaltiges Stilben zu erinnern.

Zur Darstellung des  $\alpha$ -Stilbazols wurde in der angegebenen Weise verfahren, wobei es sich zeigte, dass man nicht von chemisch reinem  $\alpha$ -Picolin auszugehen braucht. Ich habe das meiste Material dargestellt aus den bei 128—34° siedenden Antheilen des von Kahlbaum bezogenen Rohpicolins und jene direct der Einwirkung von Benzaldehyd unterworfen. Das so gewonnene Product enthält nach dem Isoliren aus der Reactionsmasse noch geringe Mengen von Kohlenwasserstoff, welche bei der Destillation mit Wasserdampf mit übergegangen sind, den Lösungen der Base in Säuren eine grünliche Färbung ertheilen und sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur unter ziemlichem Verlust entfernen lassen. Es ist deshalb vortheilhaft, die Base in der Weise weiter zu verarbeiten, dass man sie in Salzsäure löst und nun längere Zeit Wasserdampf hindurch treibt. Nach dem Abscheiden des  $\alpha$ -Stilbazols durch Zusatz von Alkali wird dasselbe auf dem Wasserbade getrocknet und schliesslich der Destillation unterworfen. Aus dem so erhaltenen Producte lässt sich nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht ein rein weisser Körper erhalten, welcher sich in Säuren ohne Färbung löst.

Aus chemisch reinem  $\alpha$ -Picolin, welches nach der von Lange<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt war, und bei 128—29° siedete, wurde mittelst Benzaldehyd eine Base erhalten, mit welcher die aus Rohpicolin dargestellte und dann weiter gereinigte in allen Eigenschaften genau übereinstimmte.

Der corrigirte Siedepunkt des  $\alpha$ -Stilbazols (Thermometer ganz in Dampf) liegt bei 324—25° unter einem Druck von 750 mm. Gegen Lackmus reagirt die Base in alkoholischer Lösung neutral. Die übrigen Eigenschaften sind bereits früher mitgetheilt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2719.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3436.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, wie folgende Analysen zeigen:

Berechnet		Gefunden	
für $C_{13}H_{11}N \cdot HCl + 4H_2O$		I.	II.
Cl	12.23	12.25	— pCt.
H <sub>2</sub> O	24.88	—	24.68 »

Das wasserfreie Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt bei 177° liegt, ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_{11}N \cdot HCl$		Gefunden	
		I.	II.
C	71.76	71.47	— pCt.
H	5.52	5.72	— »
Cl	16.28	—	16.16 »

Jod- und Bromhydrat krystallisiren dem salzsauren Salze ähnlich, das Sulfat ebenfalls in Nadeln, welche in reinem Wasser leicht löslich sind, aus schwefelsäurehaltigem Wasser sich aber gut umkrystallisiren lassen.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird aus viel kochendem Wasser in kleinen rothgelben Krystallnadeln erhalten, welche bei langsamem Erhitzen bei 181° zu schmelzen beginnen unter geringer Gasentwicklung. Bei 188° sind sie vollständig geschmolzen ohne Verkohlung. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte den in meiner vorläufigen Mittheilung bereits angegebenen Gehalt von 2 Molekülen Wasser:

Berechnet		Gefunden		
für $(C_{13}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$		I.	II.	III.
C	38.69	38.64	—	— pCt.
H	3.47	3.65	—	— »
Pt	24.06	—	24.07	24.09 »

Das Goldc ppelsalz des  $\alpha$ -Stilbazols ist ebenfalls schwer löslich und wird in ziegelrothen Krystallen erhalten, welche sich zu lang gestreckten Aggregaten an einander lagern. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 185°. Die Analysen ergaben einen Gehalt von 37.81 und 37.84 pCt. Gold; berechnet für  $C_{13}H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ : 37.79 pCt. Gold.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das salzsaure Salz zu einer Doppelverbindung, welche sich aus heissem, besonders aus salzsäurehaltigem Wasser gut umkrystallisiren lässt. Die so erhaltenen, schön glänzenden Nadeln schmelzen bei 181–83° und sind zusammengesetzt:  $C_{13}H_{11}N \cdot HCl \cdot HgCl_2 + H_2O$ . Die Krystalle geben das Wasser schon an der Luft ab und zerfallen dabei zu einem feinen

Pulver. Gefunden: 39.49 pCt. Quecksilber und 3.41 pCt. Wasser, während sich berechnet: 39.51 pCt. Quecksilber und 3.55 pCt. Wasser.

Das Perjodid des  $\alpha$ -Stilbazols ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in schönen, bläulich schimmernden Säulen, welche in ganz dünnen Schichten rothviolett Licht durchlassen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $159^{\circ}$ , nachdem bei  $156^{\circ}$  bereits ein Zusammensintern erfolgt ist. Das Perjodid ist sehr beständig und dunstet kein Jod ab, weder beim Aufbewahren noch auf dem Wasserbade. Da nach der Methode von Carius beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf  $180^{\circ}$  keine constanten Werthe für den Jodgehalt der Substanz erhalten werden konnten, so wurde das Perjodid durch schweflige Säure reducirt und dann mit Silberlösung das Jod bestimmt. Ein Gehalt von 67.71 pCt. Jod ergibt als Formel:  $C_{13}H_{11}N \cdot HJ \cdot J_2$ , für welche sich berechnet: 67.67 pCt. Jod.

Durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste  $\alpha$ -Stilbazol entsteht, wie bereits früher erwähnt, ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff ein in schönen, derben Nadeln krystallisirendes Bromadditionsproduct, für welches folgende analytische Daten erhalten wurden:

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{13}H_{11}N \cdot Br_2$	I.	II.	III.	
C	45.81	45.79	—	—	pCt.
H	3.23	3.51	—	—	»
N	4.11	—	4.37	—	»
Br	46.84	—	—	46.78	»

Nach den Versuchen von Limpricht und Schwanert<sup>1)</sup> geht die Einwirkung von Brom auf Stilben in Schwefelkohlenstofflösung unter Ausscheidung einer bedeutenden Menge Bromwasserstoffsäure vor sich, während in dem hier vorliegenden Falle das gesammte Reactionsproduct aus einem einheitlichen Körper ohne Nebenproducte besteht. Mit dieser Beobachtung stimmen auch die Resultate von Wallach und Wüsten<sup>2)</sup> überein, welche bei der Darstellung des Benzylidenchinaldindibromids ebenfalls keine Bromwasserstoffsäure erhielten.

Aus dem so gewonnenen  $\alpha$ -Stilbazoldibromid glaubte ich anfangs mit Hülfe von alkoholischem Kali eine neue Base erhalten zu können durch Entziehung von 2 Molekülen Bromwasserstoff, analog der Bildung von Tolan aus Stilbendibromid; allein es zeigte sich bald, dass diese Reaction, die Bildung des »Tolazols« hier nicht so leicht vor sich geht. Trotz wiederholter Versuche bei sehr verschiedenen Temperaturen ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine Base von der Formel  $C_{13}H_9N$  zu erhalten.

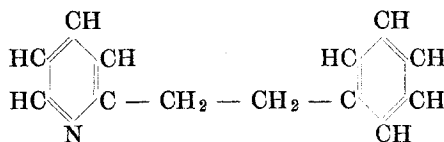
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 145, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2009.

Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol.

In derselben Weise wie Stilben durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in Dibenzyl übergeht, lässt sich auch aus dem  $\alpha$ -Stilbazol eine um 2 Atome Wasserstoff reichere Base erhalten, und zwar genügt ein einstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure zur vollständigen Umwandlung. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren zwei Schichten, eine obere schwach gelblich gefärbte und eine untere tief schwarze, welche meist nach einigem Stehen zu grünlich schimmernden Krystallblättchen, dem Perjodid der neuen Base erstarrt. Nach dem Zerlegen des letzteren mit Natronlauge wurde die freie, auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base mit Aether extrahirt und darauf zur weiteren Reinigung dem Aether durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure wieder entzogen, um etwa gebildeten Kohlenwasserstoff im Aether zurückzuhalten. Die salzsaure Lösung wurde dann wieder alkalisch gemacht und die Base von Neuem mit Aether isolirt. Nach dem Trocknen der Lösung durch Kali und Abdestilliren des Aethers wurde die zurückbleibende Flüssigkeit aus einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen, wobei sie von 278—282° überging. Nach einmaligem Fractioniren zeigte sie einen constanten Siedepunkt von 280—281° (uncorr.).

Dem Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol kommt folgende Constitutionsformel zu:



Die Reinheit der Substanz beweisen folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	85.25	85.22	85.10	— pCt.
H	7.10	7.40	7.40	— »
N	7.65	—	—	7.85 »

Das Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Base, welche bei längerem Verweilen in niedriger Temperatur erstarrt und dann erst bei —3° schmilzt. Unter einem Druck von 766 mm liegt der corrigirte Siedepunkt bei 289.5°. Der Geruch ist angenehm süsslich, an Blumen erinnernd; in Wasser ist es schwer löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, wie es scheint, in jedem Verhältniss mischbar, mit Wasserdampf flüchtig. Es reagirt weder im trocknen noch im feuchten Zustande auf Lackmuspapier. Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von grösster Dichtigkeit, beträgt bei 0° 1.0465.

Chlorhydrat und Sulfat sind leicht lösliche Salze, welche in kleinen Nadeln krystallisiren.

Das Platinsalz ist in Wasser schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren in kleinen rothgelben Nadeln erhalten vom Schmelzpunkte 185—186°. Die Analyse ergab einen Gehalt von 25.08 pCt. Platin, während sich berechnet für  $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$  : 25.05 pCt. Platin.

Das Goldsalz ist das am besten charakterisirte von allen Salzen des Dihydro- $\alpha$ -Stilbazols und wird aus heissem salzsäurehaltigem Wasser in schön glänzenden, mehrere Centimeter langen gelben Nadeln erhalten, welche bei 145° zusammensintern und dann bei 149—150° schmelzen.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$	Au $Cl_3$	I.	II.	III.
C	29.87	30.11	—	— pCt.
H	2.68	2.87	—	— »
Au	37.65	—	37.53	37.69 »

Mit Quecksilberchlorid erhält man ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Doppelsalz vom Schmelzpunkt 149°. Berechnet für  $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$  : 40.79 pCt. Quecksilber, gefunden 40.84 pCt. Quecksilber.

An das eben besprochene Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol mussten sich nun weitere sechs Atome Wasserstoff addiren lassen, indem die Pyridinbase in das entsprechende Piperidinderivat übergeht. Man braucht hierbei nicht vom Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol auszugehen, sondern kann direct das  $\alpha$ -Stilbazol der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode unterwerfen, wobei es leicht gelingt, demselben acht Atome Wasserstoff einzuverleiben. Das so entstandene Piperidinderivat möchte ich als

#### $\alpha$ -Stilbazolin

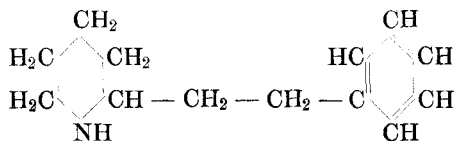
bezeichnen. Zu seiner Darstellung wurden je 6 g  $\alpha$ -Stilbazol in absolut alkoholischer Lösung bei höherer Temperatur der Einwirkung metallischen Natriums unterworfen, das mit Wasser zersetzte Reactionproduct angesäuert, der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt. Dabei scheiden sich ziemliche Mengen von flüssigem Kohlenwasserstoff ab, welche bei der Reaction als Nebenproduct entstanden sind, und von denen man die wässrige Lösung mittelst Scheidetrichter möglichst befreit. Zur Trennung der entstandenen secundären Base von unverändertem Ausgangsmaterial wurde die stark concentrirte, schwach saure Lösung längere Zeit mit salpetrigsaurem Natron in der Wärme behandelt, wobei sich die Nitrosoverbindung des  $\alpha$ -Stilbazolins in grossen röthlichen Oeltropfen abschied. Diese wurden von der wässrigen Flüssigkeit durch Ausziehen mit Aether getrennt, die ätherische Lösung mittelst Chlorcalcium ge-

trocknet und das Lösungsmittel abdestillirt, wobei das Nitrosamin als ein rothes Oel vom charakteristischen Geruch der Nitrosoverbindungen zurückbleibt. Ein Versuch, dasselbe durch Destillation zu reinigen, war erfolglos, da es bei beginnendem Sieden heftig zersetzt wird und sich dabei in theerige Producte verwandelt; auch im Vacuum war eine Destillation nicht möglich. Es wurde deshalb das Nitrosamin, ohne vorher getrocknet zu sein, sogleich durch Salzsäuregas zerlegt, wobei man die anfangs heftige Reaction durch Abkühlung etwas mässigen, später aber durch Erwärmen unterstützen muss. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet; man schüttelt die vorher stark verdünnte salzsaure Lösung einige Male mit Aether aus, um geringe Mengen unveränderter Nitrosoverbindung zu entfernen, dampft etwas ein, macht alkalisch und zieht nun die freie Base mit Aether aus. Nach dem Trocknen der Lösung durch Kali und Abdestilliren des Aethers bleibt die neue Base als schwach ölige Flüssigkeit zurück, welche nach einmaligem Fractioniren bei 278—279° (uncorr.) siedet.

Die Reinheit der Base wird durch folgende Zahlen erwiesen:

	Ber. für $C_{13}H_{19}N$	I.	Gefunden II.	III.
C	82.54	82.48	82.39	— pCt.
H	10.05	10.19	10.04	— „
N	7.41	—	—	7.77 „

Das  $\alpha$ -Stilbazolin, dem folgende Formel



zukommt, ist eine Flüssigkeit von ausgesprochenem Piperidingeruch, in Wasser schwer löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältniss mischbar. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether konnte es nicht fest erhalten werden. Mit Säuren bildet es unter Erwärmung Salze, mit flüchtigen Säuren unter schwacher Nebelbildung. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 288° unter einem Druck von 760 mm Baryum; Lacmuspapier wird von der trocknen Base nicht verändert, während bei Gegenwart von Wasser starke Bläuung eintritt. Das specifische Gewicht der Base beträgt 0.9874 bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4°.

Das Molecularvolumen des  $\alpha$ -Stilbazolins berechnet sich daraus zu 191.4, das des Dihydro- $\alpha$ -Stilbazols, welches 6 Atome Wasserstoff weniger enthält, zu 174.9. Einer Differenz von  $H_2$  entspricht daher ein Unterschied der Molecularvolumen von 5.5. Diese Zahl

stimmt annähernd mit der von Horstmann<sup>1)</sup> für die Pyridinreihe angegebenen Zahl, sowie auch mit dem von Ladenburg<sup>2)</sup> aus viel umfangreicherem Material erhaltenen Werthe von 6.0.

Das salzsaure Salz des  $\alpha$ -Stilbazolins ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Eindampfen der Lösung als ein Syrup erhalten, welcher beim Erkalten zu einer braungefärbten Krystallmasse erstarrt. Durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle wird es nicht entfärbt; man erhält es jedoch farblos, wenn man das feste Salz in siedendem Benzol löst und die filtrirte, noch warme Lösung mit etwas Ligroin versetzt. Alsdann krystallisirt es in feinen farblosen Nadelchen aus, welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen. Eine Chlorbestimmung in 0.3638 g Substanz ergab 0.2312 g Chlorsilber, entsprechend 15.69 pCt. Chlor; berechnet für  $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$ : 15.70 pCt. Chlor.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird beim Versuche es umzukrystallisiren als Oel erhalten. Das gelbe durch Fällung erhaltene Pulver war nach dem Waschen mit Alkoholäther analysenrein.

0.1870 g Substanz gaben 0.0461 g Platin.

Ber. für $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.67	24.65 pCt.

Es schmilzt bei  $187-189^{\circ}$ ; bei  $190^{\circ}$  tritt Gasentwicklung ein.

Das Gold doppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und erleidet theilweise Zersetzung, wenn man versucht es umzukrystallisiren; sein Schmelzpunkt liegt bei  $133-134^{\circ}$ . Von dem durch Fällung aus ganz reinem  $\alpha$ -Stilbazolinchlorhydrat mit Goldchlorid erhaltenen gelben Pulver ergaben 0.2927 g einen Rückstand von 0.1086 g, entsprechend 37.10 pCt. Gold, während sich berechnet für die Formel  $C_{13}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 = 37.22$  pCt. Gold.

Das Quecksilber doppelsalz und das Perjodid werden stets als Oele erhalten, welche auch nach längerem Stehen nicht krystallisiren.

Da das  $\alpha$ -Stilbazolin in seiner Constitution dem Coniin sehr ähnlich ist, so war es von besonderem Interesse die physiologische Wirksamkeit des Körpers festzustellen. Hr. Prof. Falck hatte die Güte, die hierauf bezüglichen Untersuchungen auszuführen, wofür ich genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Das Resultat war in kurzem folgendes:

»Das  $\alpha$ -Stilbazolinchlorhydrat hat Coniin-ähnliche Wirkung und unterscheidet sich vom letzterem wesentlich nur in der Wirkungs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 288.

intensität. Bei Versuchen mit weissen Mäusen beträgt die letale Dosis, auf 1 Kilo Körpergewicht berechnet:

für Coniin . . . 0.07578 g,  
für  $\alpha$ -Stilbazolin 0.09614 g,

oder die Wirkungsintensität des  $\alpha$ -Stilbazolins ist 78.8 pCt. von der des Coniins.«

Wenn dem  $\alpha$ -Stilbazol wirklich die angegebene Constitutionsformel zukommt, so musste es von Oxydationsmitteln in der Weise angegriffen werden, dass eine Sprengung an Stelle der doppelten Bindung erfolgt. Bei der Einwirkung berechneter Mengen von Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung ging die Reaction in der Richtung vor sich, dass Benzoëssäure einerseits, Picolinsäure andererseits erhalten wurden. Erstere wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$ <sup>1)</sup> erhalten, letztere mit Hülfe ihres blau-violetten, in schönen Täfelchen krystallisirenden Kupfersalzes isolirt, welches für die Picolinsäure äusserst charakteristisch ist. Durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Reinigung mit Thierkohle wurde die bei  $134-135^{\circ}$  schmelzende Picolinsäure erhalten, von der 0.0908 g bei der Analyse ergaben: 0,0359 g Wasser und 0.1943 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C	58.54	58.36 pCt.
H	4.06	4.39 »

Durch vorliegende Veröffentlichung möchte ich mir weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete reserviren.

### 137. Felix B. Ahrens<sup>2)</sup>: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

Da es nicht gelungen war, durch Reduction und Oxydation des Sparteïns<sup>3)</sup> zu Verbindungen zu gelangen, die irgend welche Schlüsse auf die Structur dieses Alkaloids gestatteten, so wurde der Versuch gemacht, tiefer greifende Zersetzungen herbeizuführen und auf diesem Wege dem Ziele näher zu kommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1972. Schmelzpunkt der Benzoëssäure im Roth'schen Apparate =  $123^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Um in Zukunft Verwechslungen mit F. Ahrens vorzubeugen, werde ich fortan meine Abhandlungen Felix B. Ahrens zeichnen.

<sup>3)</sup> Cfr. Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2218.